

Claim of JP 42-22684 B

Claim 1

A method for recovering a resin-like polymer produced by emulsion polymerization of the polymer in a latex whose flow together with a flow of a coagulant are separately introduced into the mixing chamber of a screw pump to form a moldable paste which is put in hot water as a strand to form a slurry and then the resultant solid polymer is filtrated, washed and dried.

26 B 011.4  
(26 B 151)  
(26 B 121)  
(26 B 141)  
(26 B 131)

特 許 公 報

特許出願公告  
昭42-22684  
公告 昭42.11.6  
(全6頁)

ラテックスから樹脂状重合体を回収する方法

特 願 昭 39-40071  
出 願 日 昭 39.7.16  
優先権主張 1963.8.14 (アメリカ国)  
302198  
発 明 者 ジョン・アーウィン・ハーシュ  
アメリカ合衆国コネチカット州チ  
エシャー・ハイビュー・テラス  
1226  
同 チャールズ・モルスカ  
アメリカ合衆国コネチカット州ノ  
ーガタック・チャールズ・ストリ  
ート15  
同 アンドルー・マリナス・スミス  
アメリカ合衆国ルイジアナ州ベ  
ートン・ルージュ・マリリン・ドラ  
イブ955  
同 テレマホス・ガス・レイナス  
アメリカ合衆国コネチカット州ウ  
ォーターベリイ・ブラッケンリッ  
ヂ・ドライブ39  
同 アラン・ジエラード・マレイ  
アメリカ合衆国コネチカット州ノ  
ーガタック・ビーコンメーナー・  
サークル34  
出 願 人 ユナイテッド・ステーツ・ラバー  
・カンパニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ  
ューヨーク市20・アベニュー・  
オブザ・アメリカス1230  
代 表 者 イー・シー・ワージンガー  
代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の一つの態様を示しかつ本発明に有用なある装置を断面図で示す本質的に線図フローシートである。第2図は第1図の線2-2に沿って切断された横断面であり、そして第3図は第2図の線3-3に沿って切断された断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は製造されたラテックスからエマルジョン重合された重合体を回収する方法に関し、そしてとくに、本発明はラテックスから型造可能なペーストを作り、ペーストを型造し、型造物を硬化しそして型造物(Shapes)を洗浄乾燥することを包含するとき方法に関するものである。

エマルジョン重合体を凝固しかつ回収するための慣用法は、典型的にはある種の難点に遭遇するが、これには、凝固剤が過度に消費され、取扱いが困難でありかつ加工中に容易に失われる粒子が不当に製造され、適当に洗浄乾燥するに困難性の伴なり過大粒径の粒子が不運にも形成され、ならびに多くの場合、洗浄された凝結物中に過度の湿分が含有され、かつ乾燥操作が望ましくない程度に高価にかつ不当に長期にわたつてなされ、従つて該乾燥中に重合体が破壊する危険が増加することがある。

本発明は慣用法の困難性を改良する目的を有する。

本発明に従つて、ラテックスと凝固剤との流れを、ペーストの軟度(コンシステンシー)に材料塊が形成されるようにする。この材料を小径の別々のビット(bit)に型造しそれから水中に落下してその場で型造されたビットを硬化する。成型片を濾過、洗浄、乾燥する。

本発明は別途の図面により詳細に説明されるであらう。

本発明は重合体、とくに樹脂状重合体を、製造されたエマルジョンまたはラテックスから回収分離することに関するものである。当業界に熟知せる人達には充分に理解されるように、樹脂状重合体、例えば、スチレンとアクリロニトリルとの樹脂重合体が界面活性剤の助けで水性媒体中に重合するようにその1種またはそれ以上の単量体を分散し、そして単量体を遊離ラジカル重合触媒により分散状態で重合することにより製造され、従つて重合体ラテックスを製造することは慣用されている。該ラテックスにおいて、重合体は水性媒体中に乳化した微視的または準微視的に固体粒子として存在している。エマルジョンが「破壊」されうる、即ち酸(例えば、酢酸)または塩(例えば、塩化カルシウム)のごとき凝固剤の作用によりラ

テックスを凝固できて、重合体粒子の凝集または、フロキュレーション(Flocculation)を生ずる。それから固体重合体を濾過除去し、洗浄乾燥してのち、包装して市販に供する。

本発明に従つて、従来法の不利益は、ラテックスと凝固剤とを連続的に混合してペーストの軟度をもつ材料塊を形成することにより軽減される。所望の形成可能な軟度をもつペーストをうるために、ラテックスの固形含量と凝固剤液体の容積とがその生成混合物が比較的高い固形含量をもつときものであることが必要である。例えば、少なくとも25~30%の固形含量をもつ混合物またはペーストが通常形成可能であるが、任意の場合に許容可能な最少量の固形物は加工される特定の重合体、ラテックス粒子の大きさ、および凝固剤の性質などのごとき他の多数の要素に左右される。もし第一にラテックスが比較的高い固形含量をもつならば、所望なら、比較的薄い凝固剤を比較的多量で使用する。しかしながら、もしラテックスの固形含量が比較的低いならば、濃い凝固剤液体を適当な少量で使用するが必要である。凝固剤の濃度は凝固剤の型に従つて変更されるであろうことはまた理解されるであろう。ラテックスと凝固剤とを混合して所望の形造可能なペーストを形成することは、種々の方法で達成してもよい。好適な方法は2種の液体(ラテックスと凝固剤)を共にスクリュウ(Screw)ポンプ室に導入し、ここで液体を完全に配合するが、ペーストを過激な混合または剪断作用に付さない、即ち、ペーストを均質化または粉碎するかあるいはその構造を微細粒子に破壊する傾向を示さない工程を含んでいる。好適には、この方法は下記により詳細に記載されるように、モイノ(Moyno)型ポンプの助けにより達成される。選択的に、ラテックスと微細化せる(atomized)流れの形態での凝固剤とを振動コンベヤー上で混合しうる。所望ならば、ラテックスと微細化せる凝固剤とを1対のスクリュウコンベヤー中で配合しうる。他の方法において、ラテックスと微細化せる凝固剤との混合を対のバドル型混合機中で達成されえ、しかもペーストを過度に混合しないように注意を払う(即ち構造を破壊する)。同様に、ラテックスと凝固剤(微細化せる)とをリボンフライント型コンベヤー中で混合しうる。

存在するペーストを処理に付する正変位または正圧は通常約10乃至20PSiである。

本発明は微細なオリフィス中に上記ペーストを

押出して薄い(例えば、オリフィスの径に左右されて1/100乃至1/4インチ径ならびにそれより大きい径)ロッドまたはストランドに形成することを規定している。変位圧の助けのみで上記オリフィス中にペーストを強制するのは通常实际的でないけれども、もしペーストがオリフィスに入るにつれてなすり(smearing)作用に付するならば、即ち、もしペーストがオリフィスに入る直前にぬぐい羽根またはローラーなどにより破壊されるならば、ペーストを該オリフィス中に強制しうる。もしペーストのオリフィス中への通過がペースト流の径路を横にぬぐうことにより連続的に暫らく阻止されるならば、ペーストが例外的に微細なオリフィス中をすらすら通過しうることに驚くべきことには、見出される。

本発明の展型的な実施に際し、型造せるストランドまたはロッドを温和に撹拌せる熱水中に落下し、ロッドを短い長さで切断する(例えば、オリフィスの径に左右されて1/100乃至1/2インチの長さ)。該ロッドピットをまず重合体の最少軟化温度(米国特許第2615206号明細書に記載の方法により決定されうるように、上記軟化または凝集温度は該明細書記載の軟化温度を意味している)またはそれ以下(通常5°乃至30°F以下の温度)の温度まで、熱水中で処理する。この作用は粒子の脱水と硬化とを徐々に初めることである。もし粒子を著しく凝集温度以上の温度で水中に入れるならば、粒子は軟かさを保留しかつ可能な限り最小限まで脱水化をさせないであろう。その後、水温をいくらか樹脂の軟化温度以上(通常5°乃至30°F以上)に昇温する。この作用は粒子を完全に硬化脱水させることである。水温を上昇する代りに、第一浴から第二浴へ、より高温で移動しうるかまたは浴中の水を変えうることが理解されるであろう。

生成粒子を、大きい効率でかつ微細粒子の形態をほとんどもたないかあるいは失つたまま容易に洗浄し分離しかつ乾燥する。

前述のように、本発明は、樹脂状重合体にとくに適用しうる。該樹脂には、スチレン、(およびジクロロスチレンおよびα-メチルスチレンのごときスチレンの同族体とその置換生成物)、アクリロニトリル(およびメタクリロニトリルのごとき同効物)、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートのごときアルキルアクリレートとアルキルメタクリレート、アクリル酸など、塩化ビニル、および酢酸ビニル、などのホモ重合体およ

び共重合体を述べる。樹脂状重合体の実質量、例えば40%またはそれ以上、を含有する重合体組成物を使用しうる。例えば、ラテックスを配合して、重合体含量が樹脂の40%（他に示されない限りあらゆる量は重量で表わされる）またはそれ以上でありそして50%またはそれ以下のゴム（例えば、スチレン-アクリロニトリル樹脂）を本発明に使用しうる。同様に、認知可能量の樹脂を含有するグラフト共重合体ラテックスを使用しうるが、例えば、40%またはそれ以上の樹脂形成性単量体（例えば、スチレンとアクリロニトリルの混合物）を相当する60%またはそれ以下のゴム（例えば、ポリブタジエンまたはブタジエン共重合体）上にラテックス状でグラフト重合したグラフト共重合体ラテックスを使用しうる。40%またはそれ以上まで全樹脂含量が増加するように10%乃至90%の別個に製造された樹脂とグラフト共重合体とのラテックスブレンドをまた使用しうる。

通常本発明に使用されるラテックス（又はラテックスのブレンド）は20乃至45%の固形物を含有しかつ500乃至3000オングストロームの範囲の平均粒度をもつであろう。使用しうる凝固剤には、酢酸（濃縮形態（100%）でまたは1%程度に低い稀水性形態でのいずれかで使用されうる）のみならず炭酸、亜硫酸、蔞酸、硫酸、磷酸などのとき他の酸、ならびに塩化カルシウムのごとき塩が通常には水性溶液で包含されうる。ペーストを形成するのに重要なのは微細固体含量であることを理解されるであろう。典型的に、濃縮凝固剤の少量を使用する。ペーストの固体含量はラテックスの固体含量以下20%よりもまれには多い。

ラテックスと凝固剤との相対割合は前述のように、スラリーがペーストとなるように、凝固されたスラリー中少なくとも30%の固形物を提供するときのものであるべきである。所望ならば、45%固形分のラテックスを20%固形分のラテックスと配合して30%の平均固形含量にしうる。また、小粒度のラテックスを用いて、20%固形分のペーストをうることができる。

一つの観点から、本発明は樹脂様重合体ラテックスと凝固剤との適当にはかられた（metered）流れをポンプ装置中に、好ましくは、スムーズな速度で材料を積極的に移動できるスクリーンのポンプ装置、例えばギヤポンプまたは同様ポンプ、好適には、モイニユー（Moineau）型のスクリーヌまたはギヤポンプ中に同時に通すことによ

り樹脂重合体ラテックスと凝固剤とを混合することに向けられる。前述のペースト様塊がラテックスと凝固剤とを混合するときポンプ中で形成される。該ポンプの伝達末端を適当な成型装置、例えば、1つまたはそれ以上のオリフィスを含有するダイ・プレート、または適当な大きさの開口をもつスクリーンなどと嵌合しうる。多数のペースト様ラテックスと凝固剤との混合物の特異性は、スクリーンプンプの助けですら、微細な開口中にペーストをほとんど強制できないことである。本発明はオリフィスに入る場所でペーストにある種のなすり作用（smearing）またはぬぐい（wiping）作用を働かすことにより上記困難性を克服するものである。羽根またはローラなど、好ましくは、ゴムのごとき比較的柔かく可撓性の材料から作られたものを入口を横切つてオリフィスに、オリフィス中に通るにつれてペーストの流れを連続的に阻止するような方法で、繰返して通すことにより、上記操作が達成されうる。これは可能な限りオリフィスを横切つて形成されたペースト橋をかく乱する（disturb）ことにより、材料をオリフィスに通過せしめうる作用を有する。かくのごときぬぐい（wiping）装置をオリフィスの入口側に位置づけねばならないことを強調したい。なんとなれば、もしオリフィスの外側または放出側に位置づけられるならば意図せる目的に有効でないからである。

混合装置はペーストを均質化してはならない。即ち、ペーストを過度に混合もしくはペーストに事実上せん断作用をおよぼすべきでないことを強調したい、さもないと、形成粒子が弱くなりかつ粉砕する傾向を示して、従つて微細粉末を形成し、かつ洗浄濾過を困難とし、重合体の過度の損失を招くのである。

モイニユー（Moineau）型のポンプ室中に存在するとき、正圧下でペーストをスクリーンまたはオリフィスに移送することは、粒子の強度を増加しかつ成型された粒子の耐脆化性を向上せしめることを強調したい。

下記の実施例は本発明の実施をなお詳細に説明するものである。

#### 実施例

本実施例に使用ラテックスはスチレン/アクリロニトリル（72/28）の樹脂状エマルジョン共重合体である。該ラテックスは42%の固形分を含有しかつ2000オングストロームの平均粒度を有する。使用する凝固剤は5%酢酸（即ち5重量部の

酢酸と95重量部の水)である。図面に言及すると、ラテックスをラテックス供給タンク10からモイニュー(Moineau)型ポンプ13の室12の入口11中に連続的に送る。凝固剤の別の流れを供給タンク15からラテックスを入れる入口11からわずか下方の室12中の一点まで連続的に送る。ラテックスと凝固剤との相対割合は重合体100ポンドに対して1.4ポンドの水酢酸を与えるときのものである。ラテックスと凝固剤とがポンプの室12中に一緒に入る。ポンプは駆動機構19により適当に駆動される通常軸間に載置された回転子18をもちかつ回転子18と室12とは室中の材料を回転子の作用により正圧下でポンプの放出末端に向けて下向きに移動するとき形態を有する。ポンプの操作は低度のまたは温和な混和操作が起るときのものであるが、かくのごとき混合は凝固剤を充分にかつ効果的に使用せしめるときのものである。即ち、均一な混合がおこりかつほとんど過剰量の凝固剤を使用しないようにラテックスの全部を凝固剤と接触させるかおよびその逆もできる。同時に、調合品を過度に混合しない、即ち、生成ペーストを均質化とかまたはその構造を破壊するであろうとき過度の剪断作用または過激な磨砕作用を与えない。ポンプ中で製造された混合物は前述のごときペーストの軟度を有する。それは約40%の固形含量を有する。生成量は1時間当たり約120ポンドの重合体(約40ガロンのラテックス)である。ポンプの出口末端は多数の小孔またはオリフィス23(例えば、0.20インチ径)を含有するスクリーンまたはダイ・プレート22を有する。ポンプの内側でダイ・プレートまたはスクリーンの反対側に可撓性羽根25を位置づけ、しかも該可撓羽根はモーター27により例えば300 rpmの速度で回転しかつオリフィスにペーストをなすりつける。混合室12中で働く正圧(例えば、10~20PSi)の影響下で、ペーストが直接に該室からの出口を形成する成型用オリフィス中に通過する。ペーストが薄いストランド(strand)29で現われ、しかも該ストランドが温和に撓拌せる熱水のタンク30中に入る。該ストランドが短い長さ(1/16乃至1/8インチの長さ)に切断され、熱水中にスラリーを形成する。粒子が撓拌により破壊されないために撓拌を温和にすることが重要であり、しかも粒子が破壊されると、微粉末が生成されかつ次いで脱水と分離とを効果的に達成できないという望ましからぬ結果を生ずる。本実施例において、水温は約185°Fで

あり、しかも該温度は樹脂の軟化温度(凝集温度または合成温度)でまたはよりわずかに少ないものである。凡ゆるバッチをポンプに通したときに、タンク30中の水温が約205°Fに昇温し、かつ該温度は樹脂の軟化温度以上である。本作用は粒子を硬化しかつ粒子の湿分含量を減少しならびに水可溶性不純物部分を溶解するものである。生成スラリー(約1ガロンの水中重合体粒子1ポンドを含有する)を慣用の濾過、洗浄装置32(例えば、回転式フィルター、または交流式洗浄器)に通し、その場で固形物を分離する。濾過除去または分離せる固形物中の湿分含量は、慣用法でえられたフィルター・ケーキで30%の展型的値がえられるのに比較して、約20%のみである。その後、材料を回転式乾燥器24などの中に通すと、約1%に湿分含量が減少する。乾燥材料は極度に小さい粒子(微粉末)ならびに極度に大きい粒子を実質的に含まない点著しいものがある。下記の表は典型的な先行技術でえられたものと本発明でえられた結果とを比較するものである。

	慣用法	本発明法
凝固剤消費量(重合体1ポンド当りのポンド)	0.024	0.014
200メッシュ(例えば、u.s.系)スクリーンを通る乾燥材料の%量	10	1
20メッシュのスクリーンに残留する乾燥材料の%量	10	1
乾燥器に入る粒子の湿分含量(%重量)	30	20

洗浄前に本質的に微粉末を含まない(200メッシュ下で4%より多くない、好ましくは2%より多くない)材料を形成すると回転ドラムフィルターよりも交流式抽出品の方がより簡単でかつ効果的に使用できる点に、本発明方法の顕著な有利性がある。微粉末(Fines)を含まない材料の形成はまた固体から液体を分離するために遠心分離の使用を許容する。この方法は慣用技術よりも経済的でありかつ有効である。実質的に微粉末を含まない成型粒子材料の製造は、発明の特徴により可能となるのであつて、即ち、最初に形成された粒子は合成(熱水中での硬化および凝集)および洗浄の操作中に完成体(integral)を保留するのに十分な構造強度を有するということを強調したい。次の工程中での破壊に抵抗性をもつ成型された粒子の製造に関して重要な考慮を行うことにはペーストに磨砕または均質化作用をおよぼさない混合装置中でペーストの形成を行うことなら

びに混合室中でペーストに正圧を施すことの処方が含まれる。混合室と直結して成型用オリフィスに正圧下でペーストを直に移送することはまた上記の点から有意義な特徴である。

かくのごとき微粉末 (fines) は望ましくない (200 メッシュの大きさより少ない典型的な粒度を意味する) けれど、成型粒子が不当に大きくないことも同時に本発明の重要な特徴である。この点で、成型用オリフィスに入るにつれて正に加圧されたペーストに働くふきとり (wiping) 作用の特徴は極めて有利である。なんとなれば、かくのごときふきとり (wiping) 作用は比較的濃くかつ粘質なペーストを、大きな形成体 (shapes) とは区別つくような望ましい小形成体に押出しできるからである。例えば、前述の処方は  $1/4$  インチの最大寸法をもつ成型ピットを直ちに形成できかつ事実上、20 メッシュより大きい粒度の比較的少量の粒子 (4% よりも多くない、好適には、2% より多くない) のみをもつ成型材料が本発明の方法により容易に形成される。この事実は例外的に充分な洗浄が可能であることを意味しており、なんとなれば、大きい粒子は適当に洗浄しがたいからである。この事実はまた、それ故、乾燥操作を迅速に達成しうることを意味している。過度に大きい粒子は乾燥するのに沢山時間を要しかつ外側が硬化する傾向を示し、また、過度に大きい粒子に必要な延長されたまたは苛酷な乾燥条件は乾燥中重合体の劣化を招く傾向を示す。

本発明は下記の実施の態様をも包含しうるものである；

- 1 生成ペーストを加圧下で穴中に強制し、同時にペーストが穴に入るにつれてペースト上にふきとり (wiping) 作用を働かすことにより該ペーストを形造することを特徴とする特許請求の範囲記載の方法。
- 2 ペーストが穴に入るにつれてペースト上にふきとり作用を働かすことを特徴とする前記第1項記載の方法。
- 3 生成された成型粒子を攪拌しつつ、樹脂の軟化温度よりも大きくない温度に加熱された水中に浸漬し、次いで該粒子を樹脂の軟化温度よりも大きい温度に加熱された水中に浸漬して該粒

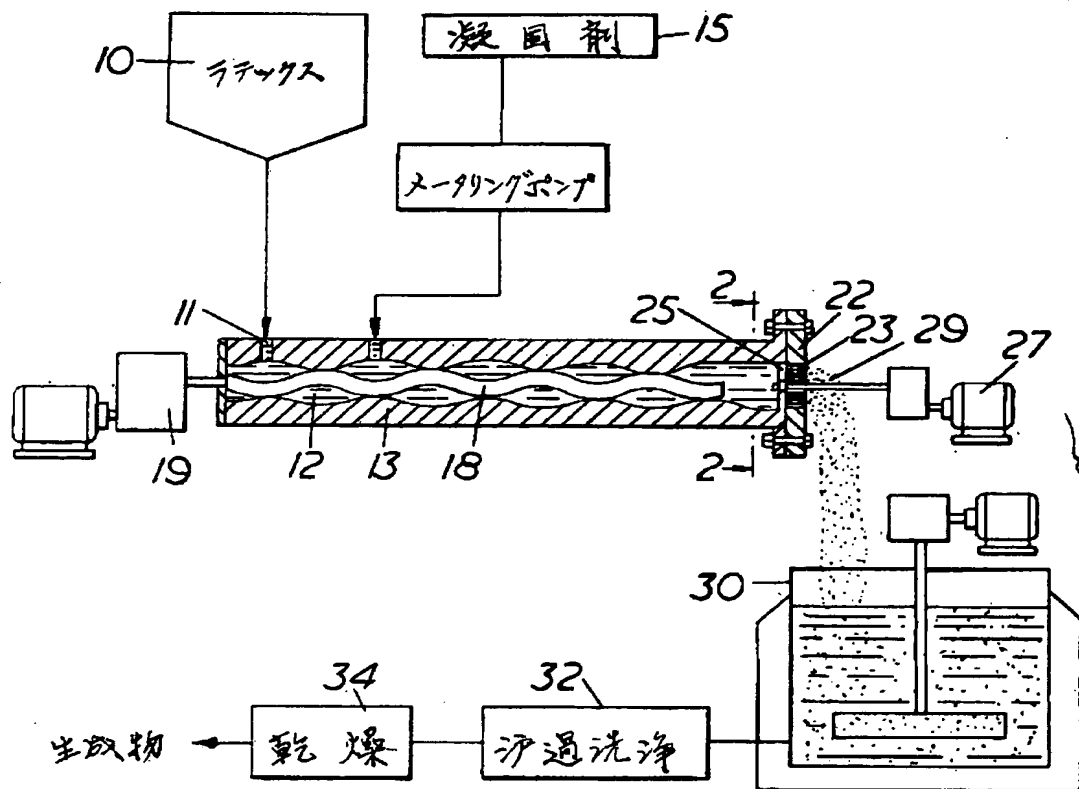
子の水分含量を減少することを特徴とする前記第1または2項記載の方法。

- 4 第1の水が重合体の軟化温度以下  $30^{\circ}\text{F}$  から樹脂の軟化温度の範囲内の温度に加熱されかつ第2の水が重合体の軟化温度  $5^{\circ}$  乃至  $30^{\circ}\text{F}$  過剰の温度に加熱されることを特徴とする前記第3項記載の方法。
- 5 ポンプがモイノ (Moyno) 型スクリーンプであることを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～4項のいずれかに記載の方法。
- 6 ラテックスの固形含量および凝固剤の濃度が生成混合物がペーストの軟度をもつこときものであることを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～5項のいずれかに記載の方法。
- 7 ペーストを混合室中で温和な混合作用を施して、ペースト上にすりばき (afrade) 作用を及ぼすことなしに均質なペーストを製造することを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～6項のいずれかに記載の方法。
- 8 固体重合体を温和に攪拌しつつ洗浄することを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～7項のいずれかに記載の方法。
- 9 ペーストが少なくとも 30% の固形含量をもつことを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～8項のいずれかに記載の方法。
- 10 粒子が  $1/100$  乃至  $1/4$  インチの範囲にわたる大きさをもつことを特徴とする特許請求の範囲および前記第1～9項のいずれかに記載の方法。
- 11 4% より多くない粒子が 200 メッシュよりも小さい粒度をもちかつ 4% より多くない粒子が 20 メッシュよりも大きい粒度をもつことを特徴とする前記第10項記載の方法。

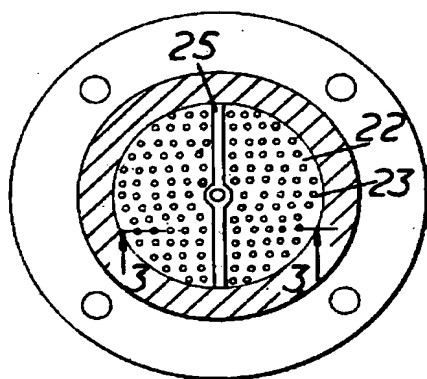
#### 特許請求の範囲

1 ラテックスと凝固剤との別々の流れをスクリーンプの混合室中に連続的に導入し、生成した形造可能なペーストをストランドとして熱水中に入れてスラリーを形成させ、次いで生成した固体重合体を濾過し、洗浄し、乾燥することを特徴とする、上記ラテックス中の重合体がエマルジョン重合により製造されたものである樹脂状重合体をラテックスから回収する方法。

第1図



第2図



第3図

